

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD
 AN 1978-24157A [13] WPIDS
 TI Heat mouldable thermoplastic sheet prodn. - involves reducing surface roughness by rolling to improve gloss and transparency.
 DC A32
 PA (NIPE) NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD
 CYC 1
 PI JP 53016086 A 19780214 (197813)*
 JP 60013815 B 19850409 (198518) <--
 PRAI JP 1976-90186 19760730
 AN 1978-24157A [13] WPIDS
 AB JP 53016086 A UPAB: 19930901

A heat mouldable sheet is preppd. by altering the surface roughness of a thermoplastic synthetic resin sheet to $<0.7 \mu\text{m RMS}$ (Root Mean Square) and rolling the sheet with rolling ratio of below three fold at a lower temp. than the m.pt. or softening point of the plastic. The surface roughness is obtd. by passing the sheet between a pair of rolls in fused state, both sides of the sheet being contacted with the rolls, after the fusion moulding.

The resin used is not limited, heat moulding property is improved, the sheet and molded products obtd. have good transparency and good strength. The resins can be heat-moulded in fused or solid state without using a special heat-moulding machine.

⑫ 特許公報 (B 2)

昭60-13815

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和60年(1985)4月9日

B 29 B 11/06
B 29 C 51/02
// B 29 K 23:00
B 29 L 22:00

7206-4F
7206-4F
4F
4F

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 熱成形方法

⑯ 特 願 昭51-90186

⑰ 公 開 昭53-16086

⑱ 出 願 昭51(1976)7月30日

⑲ 昭53(1978)2月14日

⑳ 発 明 者 矢 崎 勝 哉 川崎市多摩区宿河原1058番地
㉑ 発 明 者 井 上 俊 一 横浜市港南区大久保町3丁目35番3号
㉒ 発 明 者 黒 田 力 雄 相模原市鹿沼台2丁目11番10号
㉓ 発 明 者 森 省 治 横浜市金沢区釜利谷町2606番1号
㉔ 出 願 人 日本石油化学株式会社 東京都千代田区内幸町一丁目3番1号
審 査 官 市 川 幹 雄

㉕ 参 考 文 献 特開 昭47-14258 (J P, A) 特公 昭48-36181 (J P, B 1)
特公 昭50-25509 (J P, B 2)

1

2

㉖ 特許請求の範囲

1 ポリオレフィンのシートをその融点または軟化点以下の温度で熱成形する方法において、0.7 μ RMS以下の表面粗度を有するポリオレフィンのシートをその融点より低いかまたは軟化点以下の温度で3倍以下の倍率でロール圧延することによって得られたシートを用いることを特徴とする熱成形方法。

発明の詳細な説明

本発明は透明性が良好で腰の強い容器等の成形品を熱成形により製造する方法に関し、さらに詳しくは使用樹脂の融点または軟化点以下の固相で行なわれる通常の熱成形方法例えば真空成形、プラグアシスト圧空成形、またはマツチドモールド成形等による上記のごときすぐれた性状を有するポリオレフィン成形品の製造方法に関するものである。

従来、熱成形性、透明性および腰の強さ三つの性状を満足させるべき材質としてはポリ塩化ビニル樹脂（以下、PVCとする）およびポリスチロール系樹脂（以下、P.S系とする）に殆ど限定されていた。このような状態では、例えばPVCではその毒性問題、低耐熱性に問題あり、P.S系においてはその低耐熱性、低耐衝撃性、廃棄処理等

の問題があるが、それにもかかわらず他の汎用樹脂では上記3性状のいずれも充分満足させられるものではなかった。

現在この問題に対し次のような提案がなされている。

(1) ポリオレフィン（実質的にポリプロピレンである）シートを急冷処理し透明性を改良し融点以下の温度で熱成形する（特開昭50-158652および50-160376）。しかしながら、この方法の欠点は、熱成形性が悪い（熱成形時のシートのたるみおよびしわの発生等）、腰が弱い（成形品）、および急冷処理工程に高度の技術を要することである。

(2) ポリオレフィンシート（実質的に材質はポリプロピレン）を固相状態でプラグを併用し真空、圧空成形を行う（特開昭47-11489）。

この場合の欠点は、前記と同様に熱成形性が不良で、成形品の腰が弱く、かつ透明性も必ずしも良くないことである。

(3) 高密度ポリエチレン混和物およびポリプロピレンシートを融点より低い温度でプラグまたはポンチの降下速度を設定してシートを5～15倍に延伸しながら固相状態で熱成形する（特開昭51-31761、51-34956）。

この場合の欠点は、工業化が困難であり、しかも細部技術は未完成であることである。

上述のごとき従来技術においては熱成形条件、使用装置に特徴をもたせポリオレフィンの熱成形性、透明性を改善しようとするものである。

一方、本発明においては熱成形に用いられるシートに特徴をもたせ、次に示すような効果が得られるのである。すなわち、

- (1) 熱成形性の向上、成形品の透明性および腰の強さの改善、および
- (2) 特殊な熱成形機を必要としないこと。

以下、本発明をさらに具体的に説明する。

すなわち、本発明者らは、ポリオレフィンシートを固相状態で圧延処理することにより、腰の強い熱成形性の良いシートとなることに着眼していたが、該シートはまだ充分満足され得る透明度を有しなかつた。この原因を探索した結果、ダイより押し出されたシートを固相状態で軽度（倍率3以下）の圧延処理を行えばシートの内部曇り度は良くなるが、外部曇り度（シート表面粗度による曇り）は全く解消されず、これが透明性を悪くする原因であることが判明した。すなわち圧延倍率が3以下のような軽度の圧延ではシートに及ぼすロールによる圧下力が小さくかつシートが固相状態であるため圧延されたシートの表面粗度は圧延前のシートの表面粗度と大差はなくシートの外部曇り度は依然として改善されないのである。それ故本発明では、圧延処理前の表面粗度をあらかじめ極度に小さく（ $0.7\mu\text{PMS}$ 以下）したシートを圧延処理することにより得た表面平滑で透明度の高い腰の強いシートを熱成形に用いることを特徴とする。ここで表面粗度を小さくする方法としては例えばダイより押し出されたシートを熔融状態のまま一對の表面平滑なロール間に該シートの両面に同時に接触させながら通過させる方法がある。この場合該ロール対は径の等しいものを使用するのが好ましい。該ロール対を通過した後はいずれか一方のロールへ沿わせながら冷却すれば良い。さらに表面粗度を小さくする方法としてはダイ（Tダイ等）から押出された直後熔融シート両面を充分に加熱し、該表面をスムージングした後チルロールへ導入する方法もある。次いで軽度の圧延を行なう。得られた表面粗度の小さな圧延シートは熱成形時に表面の凹凸が大きく増巾するこ

とがないため成形品の透明性も優れたものとなる。該表面粗度について詳述すると、熔融シートを例えば一對のロール間に同時に接触させて表面処理を行い、得られたシートの表面を平滑にして表面粗度を $0.7\mu\text{RMS}$ 以下、好ましくは $0.3\mu\text{RMS}$ 以下にすると光沢のあるシートとなり、その後3倍以下の圧延処理を行なつて、該シートを熱成形に用いると、得られた成形品も光沢のあるものとなる。しかるに表面粗度が $0.7\mu\text{RMS}$ を超えたときには該シートを軽度（倍率3以下）に圧延処理しても、得られるシートの表面は光沢がなく、かつ熱成形し得られる成形品はその表面にTダイシートの表面の粗さがそのまま現われ、透明性が極端に落ちてしまい好ましくない。

具体的には、図から解釈されるように原反（圧延前）シートの曇り度を良くすることが圧延後、および成形品の曇り度を良くすることになり、成形品を商品価値の高いものにする。

なお本発明明細書中で使われている表面粗度とは次に示すような測定法で得た値であり、単位は μRMS （マイクロ・ルート・ミーン・スクエア）である。

表面粗度測定法

機器名：小坂研究所製、表面粗さ計SE-4型

測定法：

- ① 長さ100mm、巾5mmに切断した試料を水平な台の上に試料ができる限り水平になる様に張力を付与して置く。
- ② 測定針が試料に直角になる様にし、ストローク長10mm、速度2mm/secで針を試料の上に移動させる。
- ③ 表面粗度値は0.8mmの長さ間の粗度の2乗平均値がレコーダーに数値として表されるようになっており、10mm間の最大・最小値を求め、その平均値とする。但しサンプル数は10サンプルとしその平均値を求めた。

シート表面粗度を $0.7\mu\text{RMS}$ 以下とするために、Tダイより押し出された熔融シートを両面同時に接触させる表面処理用ロールは当然その表面粗度が $0.7\mu\text{RMS}$ 以下でなければならない。ロールの材質は特に制限はないが表面層は硬質クロムメッキ層よりなるものが良い。またロール精度（ロール円筒度）の許す範囲においてバフ掛けによる研磨をしたものが特に良好な結果を与える。

バフ掛けの程度は特に定量化していないが、ロール表面粗度との兼ね合いで決めればよい。

次いで、以上のようにして得られた表面粗度 $0.7\mu\text{RMS}$ 以下のシートを、その融点または軟化点より低い温度で互いに反対方向へ回転され、かつ該シートの厚さよりも小さい間隔に設定された一対の圧延ロール間を通過させることにより、元厚の $1/3$ 以内の厚さ、好ましくは $1/2$ 以内の厚さに薄化することにより透明で腰の強いシートを得る。このシートを通常の成形方法で熱成形すると、高度に透明で、かつ腰の強い成形品が得られ、かつ熱成形時のシートのたるみ、しわの発生もなく、成形操作が楽である。ここで圧延倍率を 3 倍より大きくすると、シート自体としてはさらに透明性、腰の強さの両方で優れたものとなるが、現在常用されている熱成形機でカップ等を成形する場合、一軸方向の延伸のための方向性から誘起される表面の荒さにより成形品の表面曇り度を極端に悪くする。一方圧延倍率を 3 倍以下にした時には前記のような問題はなく透明で腰の強い成形品が得られる。

シートのロール圧延に際してはシートが該ロール間で圧延される際に固相状態でなければならず、かつできるだけ低い温度で圧延することが望ましい。しかし圧延時の温度をあまり下げ過ぎると所要圧延圧力の大巾な増大を招く。実質的には融点または軟化点より 60°C 低い温度範囲内が良い。ロール圧延の方法は従来公知の方法（具体的には、①一対の等周速ロール、②一対の非同周速ロール、③①、②における液圧圧延方法を使用）いずれでも良いが、圧延ロールにシートを導入する直前に原反の巾に対して、その巾減少率が 20% 以内、好ましくは 1~5% の範囲にするような張力をシートに付与することにより、シートの偏肉による圧延シートの波打ち等がなくなり円滑な操業と表面平滑で透明なシートの製造が可能となる。張力をシートに付与する方法として圧延ロールの前にブレーキ付きニップロールを設けてバックテンションを与えるようにすれば良く、さらに巾の減少率を 20% 以内に制御するにはニップロールのブレーキ力を調節すれば良い。また圧延ロールから排出する薄化された圧延シートをそのままロール表面上に沿わせた後引き取ると、より良好な結果を与える。

本発明に用いられるポリオレフィンとはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン、プロピレン共重合体等であり、その分子量の大小にかかわらず本発明の実施に支障を与えるものでない。従来、ポリオレフィンシートは熱成形に適さずかつポリスチレン、ポリ塩化ビニルに比しシート及び成形品は著しく不透明であった。すなわち熱成形性に関してはポリオレフィンシートをヒーター等で加熱する時、該ポリオレフィンシートの融点または軟化点以上になると該シートが自重でタレて下方のヒーターに接触したり、金型に接触して破断する傾向があった。また仮に成形できたとしても偏肉が大きく不透明な成形品になってしまう。

しかるに本方法においては、軽度（倍率 3 以下）に圧延されたポリオレフィンシートを用いることにより、ヒーター加熱時に融点または軟化点近くで該シートが水平に張り容易に熱成形でき、かつ偏肉の少ない、透明性の良好な成形品が得られるのである。

本発明に用いられるシートの厚さは、通常最終圧延シート厚さとしては $0.1\sim 2.0\text{mm}$ の範囲が好ましく特に $0.3\sim 1.0\text{mm}$ が好ましい。

また本発明の熱成形方法は、先に記したように、ポリオレフィンの融点または軟化点以下で成形を行なう、真空成形、圧空成形、プラグアシスト真空成形、プラグアシスト圧空成形のいずれでもよく、透明で腰の強い成形品が得られる。

通常 T ダイ等より得られたままのシートを融点より低いか軟化点以下にて 3 倍より大きい圧延倍率で圧延すると透明性、かつ剛性に優れたシートが得られる。一方圧延倍率を 3 より高くしたシートを熱成形すると、縦方向の引張強度が異常に大きくなり、圧力流体（空気、水等）による圧力をかけた時にシートが裂けてしまう。

ところが圧延前のシートをその表面を平滑に（表面粗度 $0.7\mu\text{RMS}$ 以下、好ましくは $0.3\mu\text{RMS}$ 以下）にしておく、該シートを圧延する場合僅かの圧延倍率（3 以下）で圧延処理する事により、得られる圧延シートは飛躍的にその透明性を増し、かつ比較的高度の圧延倍率（3 より大きい）にて処理されたシートより大巾に熱成形性が改善される。この効果は単なるシートの急冷処理、また単なる比較的高度の圧延処理シートでは達成できぬ効果である。

以下、実施例および比較例をもつて本発明を詳細に説明するが、例中において使用された試験の内容と試験法は次のとおりである。

曇り度：透明性の目安となり、値が小さい程透明性が良いこととなる。(ASTM D-1003準拠)。シートは1点測定、容器底は5点測定平均。

引張弾性率：剛性の目安となり、値が大きい程剛性が大きくなる。(ASTM D 10-882準拠)。

容器底の厚さ：圧空成形性の目安となる。(容器の底部5ヶ所の厚さの平均値)

実施例 1～3、比較例 1～2

市販アイソタクチックポリプロピレン (MF12.0) を250°Cに設定されたTダイより押し出し、熔融状態のまま一對のチルロール (50°C) に同時に接するように通過させ冷却固化し厚さ720 μ のシートを得た。使用する一對のチルロールはその表面粗度が各々異なっている。すなわち 20 実施例1～3は表面粗度が小さなものであり、比較例1～2は表面粗度が大きなものである。該シート (圧延前シート) の表面粗度及び曇り度は下記の表に示してあるような値であつた。このシートを予熱ロール温度140°C、圧延ロール温度110°C 25 で同時に示した所定の圧延倍率で圧延し同表に示された厚さおよび曇り度の圧延シート (熱成形用

シート) を得た。該シートを温度140°Cを熱板加熱圧空成形により開口径70mm、底部60mm、深さ40mmの円形カップ容器を成形し、容器の底の厚さと曇り度とを測定しその結果を同表に示した。

比較例 3

実施例1～3、比較例1～2と同じポリプロピレンを使い同じ温度でTダイより押し出し、1本のチルロールへ沿わせ冷却固化して厚さ720 μ のシートを得た。該シートを圧延処理を施さずに実施例1～3、比較例1～2と同様に加熱圧空成形を行いその結果を下記の表に示す。

比較例 4

比較例3と同一の条件で得た厚さ720 μ のシートを圧延倍率1.4にて行つた以外はすべて比較例3と同様に処理し、その結果を下記の表に示す。

実施例 4～5、比較例5～6

使用する樹脂を市販のアイソタクチックポリプロピレン (MF10.5)、チルロールの表面粗度を適宜変えて、シートの表面粗度を変え圧延倍率を下記の表に示す所定倍率にした以外はすべて実施例1～3、比較例1～2と同様に扱い、その結果を同表に示す。

比較例 7

実施例4と同じ条件で得たシートを圧延処理をせずに熱板加熱圧空成形を行つた。その結果を同表に示す。

	MFI g/10分	圧延前シート		圧延倍率	圧延シート			圧空成形品の物性	
		表面粗度 (μ RMS)	曇り度 (%)		厚さ (μ)	曇り度 (%)	引張り 弾性率 (kg/cm ²)	容器底の厚さ (μ)	容器底の 曇り度 (%)
実施例1	2.0	0.15	47	1.2	600	35	12000	200	6.2
実施例2	2.0	0.15	47	1.6	400	18	18000	170	5.1
実施例3	2.0	0.32	51	1.4	500	31	15000	180	9.5
比較例1	2.0	0.80	80	1.4	500	51	15000	180	22
比較例2	2.0	1.40	91	1.4	500	70	15000	190	50
比較例3	2.0	2.0	95	圧延せず	700	95	9100	偏肉が大きい100～200	測定不能
比較例4	2.0	2.0	95	1.4	500	75	15000	190	50
実施例4	0.5	0.25	53	1.4	500	31	15000	180	10.5
実施例5	0.5	0.25	53	2.0	360	18	19000	150	8.2
比較例5	0.5	0.25	67	3.5	300	8	22000	MD方向に裂けて成形不能	
比較例6	0.5	1.00	87	1.4	500	67	15000	190	46
比較例7	0.5	0.25	53	圧延せず	700	53	9100	偏肉が大きい100～240	測定不能

前記表に示された結果より明らかなように、表面粗度が $0.7\mu\text{RMS}$ より小さいチルロールを用いて表面処理したシート（実施例1～3、実施例4～5）の曇り度は表面粗度 $0.7\mu\text{RMS}$ 以上のチルロール表面処理したシート（比較例1～2、比較例6）あるいは表面処理をしないシート（比較例3～4）より優れており、さらに圧延処理されたシート（実施例1～3）は圧延処理していないシート（比較例3）より曇り度が小さく、引張弾性率が高い（腰が強い）ことが明白であり、その度合は圧延倍率を大きくした方がよい結果を与えている（実施例1と実施例2とをあるいは実施例4と実施例5とを比べてみる）。しかしながら圧延倍率を0.3より大きくする（比較例5）と、シート自体は曇り度が小さく引張弾性率の大きなものが得られるが、熱成形性が悪くなることが分る。

また、実施例5と比較例7にみられるように表

面粗度を $0.7\mu\text{RMS}$ 以下にしたシートでもその後圧延処理を施さなければ熱成形性が悪く透明でない容器となる。また使用樹脂のMFIは特にシートの曇り度、引張弾性率、さらには熱成形性においてさほど影響を及ぼさない。

以上のべたように、表面粗度が $0.7\mu\text{RMS}$ 以下になるように表面処理され次いで、0.3以下の倍率で圧延されたシートを用いて熱成形を行えば、成形時にシートのたるみ、しわの発生がなく、透明性が良く腰の強い成形品が得られるのである。

図面の簡単な説明

添附図は、原反シートを圧延前表面処理した場合および無処理の場合において、圧延前シート、圧延後シートの曇り度とこれらのシートから得られた成形品の曇り度との関係を示すグラフである。

